

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/000488

JP04/488  
21.01.04

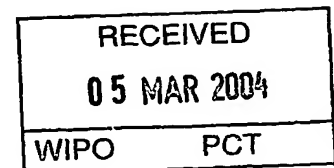
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 1月21日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-012671  
[ST. 10/C]: [JP2003-012671]

出 願 人  
Applicant(s): 矢崎総業株式会社

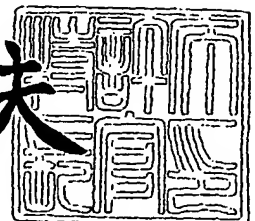


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P-43649  
【提出日】 平成15年 1月21日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01F 5/14  
C01F 5/22  
C08K 3/10  
C08K 3/22

## 【発明者】

【住所又は居所】 静岡県裾野市御宿 1 5 0 0 矢崎部品株式会社内

【氏名】 小玉 耕司

## 【発明者】

【住所又は居所】 長崎県長崎市横尾四丁目 7 - 5

【氏名】 江頭 誠

## 【特許出願人】

【識別番号】 000006895

【氏名又は名称】 矢崎総業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100105647

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002922

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子、それらの製造方法、それらの表面処理方法、およびそれらを用いた樹脂組成物、電線

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により合成されたことを特徴とする水酸化マグネシウム。

【請求項2】 マグネシウム塩と金属水酸化物とを $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で反応させたことを特徴とする請求項1記載の水酸化マグネシウム。

【請求項3】 粒径が $10\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項1記載の水酸化マグネシウム。

【請求項4】 反応性を有するシリコンにより表面処理されたことを特徴とする請求項1記載の水酸化マグネシウム。

【請求項5】 合成時に同時に表面処理されたことを特徴とする請求項4記載の水酸化マグネシウム。

【請求項6】 反応性を有するシリコンを含む溶液で表面処理されたことを特徴とする請求項4記載の水酸化マグネシウム。

【請求項7】 マグネシウム塩と金属水酸化物とを反応させることを特徴とする水酸化マグネシウムの製造方法。

【請求項8】 マグネシウム塩と金属水酸化物とを $10\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で反応させることを特徴とする請求項7記載の水酸化マグネシウムの製造方法。

【請求項9】 得られる水酸化マグネシウムの粒径が $10\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする請求項7記載の水酸化マグネシウムの製造方法。

【請求項10】 マグネシウム塩と金属水酸化物とをシリカ粒子の存在下で反応させて得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項11】 マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により水酸化マグネシウムを合成した後の分散液とシリカを合成した後の分散液とを混合して得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 12】 水酸化マグネシウムとシリカを機械的に混合して得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 13】 水酸化マグネシウムとシリカを溶媒でスラリー状にして得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 14】 マグネシウム塩と金属水酸化物とを  $10 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲で反応させたことを特徴とする請求項 10 または 11 記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 15】 粒径が  $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 16】 反応性を有するシリコンにより表面処理されたことを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 17】 製造時に同時に表面処理されたことを特徴とする請求項 16 記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 18】 反応性を有するシリコンを含む溶液で表面処理されたことを特徴とする請求項 16 記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

【請求項 19】 マグネシウム塩と金属水酸化物とをシリカ粒子の存在下で反応させることを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

【請求項 20】 マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により水酸化マグネシウムを合成した後の分散液とシリカを合成した後の分散液とを混合することを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

【請求項 21】 水酸化マグネシウムとシリカを機械的に混合することを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

【請求項 22】 水酸化マグネシウムとシリカを溶媒でスラリー状にすることを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

【請求項 23】 マグネシウム塩と金属水酸化物とを  $10 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲で反応させることを特徴とする請求項 19 または 20 記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

【請求項 24】 得られる水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の粒径が  $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする請求項 19～22 のいずれかに記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

【請求項 25】 水酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子を反応性を有するシリコンにより表面処理することを特徴とする表面処理方法。

【請求項 26】 水酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の合成または製造時に同時に表面処理することを特徴とする請求項 25 記載の表面処理方法。

【請求項 27】 反応性を有するシリコンを含む溶液で表面処理することを特徴とする請求項 25 記載の表面処理方法。

【請求項 28】 請求項 1～6 のいずれかに記載の水酸化マグネシウムまたは請求項 10～18 のいずれかに記載の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子と樹脂とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 29】 水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 30】 水酸化マグネシウム粒子が表面処理されていることを特徴とする請求項 29 に記載の樹脂組成物。

【請求項 31】 水酸化マグネシウム粒子がステアリン酸で表面処理されていることを特徴とする請求項 30 に記載の樹脂組成物。

【請求項 32】 水酸化マグネシウム粒子が請求項 1～6 のいずれかに記載のものであることを特徴とする請求項 29 に記載の樹脂組成物。

【請求項 33】 シリカ粒子が乾式シリカまたは湿式シリカであることを特徴とする請求項 29 に記載の樹脂組成物。

【請求項 34】 シリカ粒子が乾式シリカであることを特徴とする請求項 33 に記載の樹脂組成物。

【請求項 35】 シリカ粒子がメチル基で表面処理されていることを特徴とする請求項 29 に記載の樹脂組成物。

【請求項 36】 水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子とを合計で  $30 \sim 5$

0wt%含有することを特徴とする請求項29に記載の樹脂組成物。

【請求項37】 シリカ粒子を2～20wt%含有することを特徴とする請求項36に記載の樹脂組成物。

【請求項38】 樹脂が低密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項28または29に記載の樹脂組成物。

【請求項39】 請求項28または29に記載の樹脂組成物からなるシース層を備える電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子、それらの製造方法、それらの表面処理方法、およびそれらを用いた樹脂組成物、電線に関する。詳細には、難燃性に優れ、かつ耐磨耗性、その他の強度や弾性率等も良好な樹脂組成物、電線とすることができる水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子、それらの製造方法、それらの表面処理方法、およびそれらを用いた樹脂組成物、電線に関する。

【0002】

【従来の技術】

電線被覆材等の樹脂組成物の技術分野において、水酸化マグネシウムは無毒性、低発煙性、非腐食性の優れた難燃剤として、従来のハロゲン系難燃剤に代わり、近年、その使用量が増加している（例えば、特許文献1参照。）。しかし、水酸化マグネシウム粒子の粒径は、通常10 $\mu$ m以上であり、このような粒径の水酸化マグネシウム粒子は、ベースとなるポリマーに対する分散が十分でなく水酸化マグネシウムを添加したプラスチック複合体の機械的物性や成形特性を低下させることが問題となっている。

【0003】

また、水酸化マグネシウムがその難燃性を発揮するにはポリマーに対して約60wt%もの高濃度の添加が要求され、このような高濃度の水酸化マグネシウムを添加したプラスチック複合体は、やはりその機械的物性や成形特性が低下して

しまうという問題がある（例えば、特許文献2参照。）。これは水酸化マグネシウムの多量添加によるポリマーの相対量の減少と、水酸化マグネシウム自体の親水性に起因している。

また、これらの問題を解決するために、高級脂肪酸等による水酸化マグネシウム表面の疎水化や、各種の助剤の混合による水酸化マグネシウム添加量の低減が試みられている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、このような試みを行なっても、十分満足できる樹脂組成物を得ることはできなかった。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開平2000-63583号公報（第1-2頁）

##### 【特許文献2】

特開平2001-288313号公報（第2頁）

##### 【特許文献3】

特開平2002-128966号公報（第1-2頁）

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、上記の従来技術の問題点を解決し、難燃性に優れ、かつ耐摩耗性、その他の強度や弾性率等も良好な樹脂組成物、電線とすることができる水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子、それらの製造方法、それらの表面処理方法、およびそれらを用いた樹脂組成物、電線を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、水酸化マグネシウムの合成方法を工夫することにより通常よりも小さい粒径のものが得られることと、樹脂組成物にシリカ粒子を共添加することにより従来よりも水酸化マグネシウムの添加量を少なくできることを見出し、本発明を成すに至った。

即ち、本発明は以下の構成からなるものである。

#### 【0007】

(1) マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により合成されたことを特徴とする水酸化マグネシウム。

(2) マグネシウム塩と金属水酸化物とを  $10 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲で反応させたことを特徴とする前記 (1) の水酸化マグネシウム。

(3) 粒径が  $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする前記 (1) の水酸化マグネシウム。

(4) 反応性を有するシリコンにより表面処理されたことを特徴とする前記 (1) の水酸化マグネシウム。

(5) 合成時に同時に表面処理されたことを特徴とする前記 (4) の水酸化マグネシウム。

(6) 反応性を有するシリコンを含む溶液で表面処理されたことを特徴とする前記 (4) の水酸化マグネシウム。

#### 【0008】

(7) マグネシウム塩と金属水酸化物とを反応させることを特徴とする水酸化マグネシウムの製造方法。

(8) マグネシウム塩と金属水酸化物とを  $10 \sim 100^\circ\text{C}$  の温度範囲で反応させることを特徴とする前記 (7) の水酸化マグネシウムの製造方法。

(9) 得られる水酸化マグネシウムの粒径が  $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とする前記 (7) の水酸化マグネシウムの製造方法。

#### 【0009】

(10) マグネシウム塩と金属水酸化物とをシリカ粒子の存在下で反応させて得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

(11) マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により水酸化マグネシウムを合成した後の分散液とシリカを合成した後の分散液とを混合して得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

(12) 水酸化マグネシウムとシリカを機械的に混合して得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

(13) 水酸化マグネシウムとシリカを溶媒でスラリー状にして得られたことを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

## 【0010】

(14) マグネシウム塩と金属水酸化物とを10～100℃の温度範囲で反応させたことを特徴とする前記(10)または(11)の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

(15) 粒径が10 nm～10 μmの範囲であることを特徴とする前記(11)～(13)のいずれかの水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

(16) 反応性を有するシリコンにより表面処理されたことを特徴とする前記(11)～(13)のいずれかの水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

(17) 製造時に同時に表面処理されたことを特徴とする前記(16)の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

(18) 反応性を有するシリコンを含む溶液で表面処理されたことを特徴とする前記(16)の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子。

## 【0011】

(19) マグネシウム塩と金属水酸化物とをシリカ粒子の存在下で反応させることを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

(20) マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により水酸化マグネシウムを合成した後の分散液とシリカを合成した後の分散液とを混合することを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

(21) 水酸化マグネシウムとシリカを機械的に混合することを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

(22) 水酸化マグネシウムとシリカを溶媒でスラリー状にすることを特徴とする水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

## 【0012】

(23) マグネシウム塩と金属水酸化物とを10～100℃の温度範囲で反応させることを特徴とする前記(19)または(20)の水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

(24) 得られる水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の粒径が10 nm～10 μmの範囲であることを特徴とする前記(19)～(22)のいずれかの水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の製造方法。

## 【0013】

(25) 水酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子を反応性を有するシリコンにより表面処理することを特徴とする表面処理方法。

(26) 水酸化マグネシウムまたは水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の合成または製造時に同時に表面処理することを特徴とする前記(25)の表面処理方法。

(27) 反応性を有するシリコンを含む溶液で表面処理することを特徴とする前記(25)の表面処理方法。

## 【0014】

(28) 前記(1)～(6)のいずれかの水酸化マグネシウムまたは前記(10)～(18)のいずれかの水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子と樹脂とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

## 【0015】

(29) 水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有することを特徴とする樹脂組成物。

(30) 水酸化マグネシウム粒子が表面処理されていることを特徴とする前記(29)の樹脂組成物。

(31) 水酸化マグネシウム粒子がステアリン酸で表面処理されていることを特徴とする前記(30)の樹脂組成物。

(32) 水酸化マグネシウム粒子が前記(1)～(6)のいずれかのものであることを特徴とする前記(29)の樹脂組成物。

## 【0016】

(33) シリカ粒子が乾式シリカまたは湿式シリカであることを特徴とする前記(29)の樹脂組成物。

(34) シリカ粒子が乾式シリカであることを特徴とする前記(33)の樹脂組成物。

(35) シリカ粒子がメチル基で表面処理されていることを特徴とする前記(29)の樹脂組成物。

(36) 水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子とを合計で30～50wt%含有

することを特徴とする前記(29)の樹脂組成物。

(37) シリカ粒子を2~20wt%含有することを特徴とする前記(36)の樹脂組成物。

#### 【0017】

(38) 樹脂が低密度ポリエチレンであることを特徴とする前記(28)または(29)の樹脂組成物。

(39) 前記(28)または(29)の樹脂組成物からなるシース層を備える電線。

#### 【0018】

本発明の水酸化マグネシウムは、マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により合成されたことにより、粒径が10nm~10 $\mu$ mの範囲の従来よりも小さいものとなり、ベースとなるポリマーに対する分散が良好となり、該水酸化マグネシウムを添加したプラスチック複合体の機械的物性や成形特性を低下させることがなくなった。

#### 【0019】

また、水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物は、水酸化マグネシウムの添加量が40wt%以下であっても難燃性が十分となるため、樹脂成分に対する水酸化マグネシウムの量が多くなり過ぎず、機械的物性や成形特性を低下させることがなく、寧ろ、降伏強度及び伸び率等を向上させることができた。該樹脂組成物が、比較的少量の水酸化マグネシウム添加量で難燃性が向上した理由としては、明確ではないが、樹脂中に分散しているシリカ粒子が、該樹脂組成物の燃焼時に熔融したポリマー(樹脂)の移動を妨げるため、ドリッピングを防ぎ水酸化マグネシウムの難燃効果を向上させたと考えられる。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により合成される水酸化マグネシウムの製造方法としては、マグネシウム塩と金属水酸化物を1:1~1:0.5(マグネシウム塩:金属水酸化物)モルの範囲の水溶液にて行なうことが好ましい。ここで、

マグネシウム塩に対し金属水酸化物のモル比が1より多い場合は、金属水酸化物が反応系内に残り使用時の特性に悪影響を与えることがある。また、0.5未満の場合は、水酸化マグネシウムの粒子径が大きくなるばかりか、収率が悪くなることもあり、量産に向いていない場合がある。

#### 【0021】

また、水溶液濃度は0.1mol/リットル～10mol/リットル、温度10～120℃にて反応を行なうことが好ましい。水溶液濃度が0.1mol/リットル未満の場合は、収率に対する水の使用量が多くかつ、処理時間が長くなり量産的でないことがある。10mol/リットル以上の場合は、水溶液粘度が高くなり作業性に悪影響を及ぼすことがある。

#### 【0022】

反応後、余分なイオンを取り除き乾燥させることにより水酸化マグネシウムを得ることが出来る。

余分なイオンを取り除く方法としては、特に限定はされないが、遠心分離機、プレス、イオン透過膜、限外濾過膜等の方法が利用できる。

乾燥の方法としては、等に限定されないがオープン、スプレードライ、スラリードライ、アグロマスタ等が周知であり、適宜利用できる。

上記の様に合成された水酸化マグネシウムは、非常に微細で樹脂との複合化において、機械特性、耐磨耗性、難燃性を向上させることが可能となる。

#### 【0023】

水酸化マグネシウムとシリカの複合化は、以下の方法が挙げられる。

- 1) 水酸化マグネシウム合成時にシリカ粒子を添加し、共に乾燥させる方法。
- 2) 水酸化マグネシウムを合成した分散液と別にシリカを合成した分散液を混合して、乾燥させる方法。
- 3) 水酸化マグネシウムとシリカを機械的に混合させる方法。
- 4) 水酸化マグネシウムとシリカを溶媒でスラリー状にし乾燥させる方法。

#### 【0024】

1) の方法として、マグネシウム塩または金属水酸化物の水溶液またはその両方の水溶液にシリカをそのまま、または水溶液としたものを添加しておき、前記

の水酸化マグネシウム合成方法に基づき反応後、乾燥させる。

この時、添加するシリカの粒径は特に制限はないが、後に樹脂との複合化を考慮すると $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ が適当である。

2)の方法として、水酸化マグネシウムを合成した分散液にシリカをそのまままたは分散液としたものを添加後、乾燥させる。

この時、添加するシリカの粒径は特に制限はないが、後に樹脂との複合化を考慮すると $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ が適当である。

#### 【0025】

3)の方法として、水酸化マグネシウムとシリカをボールミル、アトライタ、メカノフュージョン、アグロマスタ、ジェットミル、カウンタージェットミル等の機器を用いて製造することが出来る。

4)の方法として、2)と同意であるが、合成水酸化マグネシウム以外の市販の水酸化マグネシウムを原料と用いた場合で、方法は2)と同じである。

上記1)～4)のいずれの方法でも水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子は製造可能であり、その形態は水酸化マグネシウムにシリカの微粒子が取り巻くように付いた状態となっている。

#### 【0026】

本発明に用いられるマグネシウム塩としては、特に限定されないが、例えば塩化マグネシウム等が好ましい。

また、本発明に用いられる金属水酸化物としては、特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウム等が好ましい。

#### 【0027】

上記水酸化マグネシウム粒子および水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子は表面処理されていても良い。

表面処理により該粒子に付与される物質としては特に限定されないが、反応性を有するシリコン、ステアリン酸等が挙げられる。

#### 【0028】

反応性を有するシリコンとしては、特に限定されないが、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコン

オイル、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、カルビノール基、シラノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基等の官能基を有する有機変性シリコンオイル等が挙げられる。

上記の反応性を有するシリコンは、それ自身が持つ官能基によって、水酸化マグネシウムの分散性を向上させる。またこれらのシリコンは焼成時にガラス成分 ( $\text{SiO}_2$ ) となり、難燃性を向上させる作用も有する。

#### 【0029】

以下に、水酸化マグネシウム粒子および水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子の表面処理方法について説明する。

##### 1) 粒子合成時に同時に表面処理する方法

粒子合成反応後、余分なイオンを除去した後、分散液中に表面処理剤を溶媒と共に添加し、乾燥後  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で、数分から2時間の範囲で反応させる方法。

##### 2) 溶液で表面処理する方法

粒子を、表面処理剤を含む溶液に含侵させ、粒子全体が表面処理剤で覆われた後、乾燥させ  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で、数分から2時間の範囲で反応させる方法と表面処理剤を含む溶液のミスト内をくぐらせた粒子を乾燥後  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度で、数分～2時間の範囲で反応させる方法。  
等が用いられる。

#### 【0030】

次に、水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物について説明する。

水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有する該樹脂組成物に用いられる水酸化マグネシウム粒子としては、前記の通り表面処理されていることが好ましいが、中でもステアリン酸で表面処理されていることが好ましい。

水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物に用いられるシリカ粒子としては、特に限定されず、乾式シリカまたは湿式シリカのいずれでも良いが、乾式シリカが非常に微細であることから、樹脂中への分散が良好となり好ましい。また、該シリカ粒子は、メチル基 ( $\text{CH}_3$ 基) で表面処理され

ていることが好ましい。メチル基で表面処理された乾式シリカを用いると、樹脂とシリカの密着性が向上され、さらに難燃性が向上する。

### 【0031】

該樹脂組成物において、水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子との含有量は特に限定されないが、水酸化マグネシウム粒子およびシリカ粒子に対するポリマーの相対量の減少による機械的物性や成形特性を低下させることなく、また、十分な難燃性が付与されるようになるように適宜選択されるが、水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子との合計で30～50wt%の範囲であることが好ましく、より好ましくは40wt%前後である。

また、シリカ粒子の含有量は2～20wt%の範囲であることが好ましく、より好ましくは5wt%である。

### 【0032】

水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子またはシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物の製造方法（粒子と樹脂の複合化方法）としては、特に限定されないが、2軸ロールミル、ニーダー、バンバリーミキサー、インターミックス、1軸、2軸混練機等の一般的に用いられる加工機械を使用することができる。

### 【0033】

水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子またはシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物に用いられる樹脂材料としては、特に限定されないが、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、テフロン（登録商標）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン（PA）、エチレンーエチルアクリレート共重合体（EEA）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルニトリル（PEN）、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ナイロン6（PA6）、ナイロン66（PA66）、ナイロン46（PA46）、ナイロン6T（PA6T（HPA））、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリオキシメチレン（POM）、ポリアリレート（PAR）、ポ

リエーテルイミド (PEI)、液晶ポリマー (LCP)、環状オレフィン共重合体 (COC)、ポリメチルペンテン (PMP)、PPアロイ、PA66アロイ、ポリカーボネート (PC)、アクリル、シリコン、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体 (EPDM)、クロロプレン、ウレタン、塩素化ポリエチレン、ニトリルまたはニトリルゴム (NBR) 及びこれらの樹脂やゴムを2種類以上組み合わせた樹脂やゴム等が挙げられる。

水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物に用いられる樹脂としては、低密度ポリエチレンが好ましい。

#### 【0034】

水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子またはシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物には、その他の添加剤を加えても良い。添加剤としては特に限定されないが、老化防止剤、酸化防止剤、滑剤、充填剤等の配合薬品を使うことが出来る。

上記樹脂組成物には、さらに、珪酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の添加剤を加えることで、コストダウン等を図ることが可能となる。

#### 【0035】

##### 【実施例】

以下に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### 【実施例1】

0.75mol/リットルの塩化マグネシウム溶液と1.5mol/リットルの水酸化ナトリウム溶液を混合して60℃で反応させた。その結果、粒径が50~150nmの水酸化マグネシウムを得ることができた。

##### 【比較例1】

水酸化マグネシウム鉱石 (ブルーナイト) からの再合成を行なった。その結果、得られた水酸化マグネシウムの粒径は500~1500nmの範囲であった。

#### 【0036】

##### 【実施例2】

ベースポリマーとして低密度ポリエチレン (LDPE、三井化学製:ミラソン353

0, 密度:  $0.924 \text{ g/cm}^3$ ) を、また実施例 1 で得られた水酸化マグネシウムをステアリン酸で表面処理したものと下記表 1 に示す各種の乾式および湿式シリカを用いて複合体を作製した。

【0037】

【表 1】

	粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	かさ密度 ( $\text{g/L}$ )	表面処理
乾式シリカ 1	0.012	50	—
乾式シリカ 2	0.012	50	$\text{CH}_3$ 基
湿式シリカ 1	—	120-160	—
湿式シリカ 2	9-12	—	—

【0038】

まず、ベースポリマーを  $120^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$  の 2 本ロールを用いて熔融させ、これに所定量の水酸化マグネシウムとシリカを添加して混練し、複合体シートを作製した。さらにこのシートを  $150 \times 150 \text{ mm}$ 、厚さ  $1 \text{ mm}$  または  $3 \text{ mm}$  の型枠に入れ、圧縮成形してサンプルシートを作製した。成形条件は  $170^\circ\text{C}$  で  $30 \text{ kg}$ 、5 分間の予備加圧の後、 $150 \text{ kg}$  で 2 分間とし、その後、室温まで 5 分で冷却した。難燃性および機械的特性を評価するために、このサンプルシートから試験片を作製した。難燃性測定の試験片は、 $3 \text{ mm}$  厚のシートより  $80 \times 50 \text{ mm}$  の短冊を打ち抜き、JIS K 7201-2 に従い D 型キャンドル燃焼試験機（東洋精機製作所製）を用いて酸素指数を評価した。機械的特性は、JIS K 7113 に規定されるダンベル 3 号型試験片を  $1 \text{ mm}$  厚シートより打ち抜き、ストログラフ R 型（東洋精機製作所製）を用いて、引っ張り試験を行なった。引っ張り速度は  $50 \text{ mm/min}$  とし、試験片中央部に  $20 \text{ mm}$  間隔の標線をつけ、破断時の伸びを実測した。

【0039】

図 1 に LDPE にステアリン酸で表面処理した水酸化マグネシウムを  $35 \text{ wt}\%$ 、各種シリカをそれぞれ  $5 \text{ wt}\%$  添加した複合体シートの酸素指数の結果を示す。また、比較のために、LDPE にステアリン酸表面処理水酸化マグネシウムのみをそれぞれ  $40 \text{ wt}\%$ 、 $50 \text{ wt}\%$  添加した場合の結果も示す。これらの結果から、水酸化マグネシ

ウムのみを添加した場合よりも、その一部をシリカで置き換えた方が酸素指数は高くなり、難燃性が向上した。特に乾式シリカでこの効果は大きく、CH<sub>3</sub>基で表面処理した乾式シリカでは難燃性がさらに向上した。これは非常に微細な乾式シリカ粒子がLDPE中に分散しており、複合体燃焼時にシリカ粒子が溶融したポリマーの移動を妨げるため、ドリッピングを防ぎ水酸化マグネシウムの難燃効果を向上させたと考えられる。CH<sub>3</sub>基で表面処理した乾式シリカを用いると、LDPEとシリカの密着性が向上され、さらに難燃性が向上したと考えられる。一方、湿式シリカでは、シリカ粒子が大きくなるため乾式シリカに比べて難燃性が劣ったと考えられる。

#### 【0040】

図2に、LDPE-ステアリン酸表面処理水酸化マグネシウム-CH<sub>3</sub>表面処理乾式シリカ複合体の酸素指数に及ぼす乾式シリカの添加量の影響を示す。この場合、LDPEに対する水酸化マグネシウムと乾式シリカの添加量の合計は常に40 wt%の一定とした。この結果、乾式シリカが5 wt%のときに酸素指数が最も高くなることがわかった。乾式シリカの添加量が5 wt%以下の場合は、燃焼時のポリマーの移動の抑制効果が小さく、一方、シリカの添加量が5 wt%以上では、水酸化マグネシウムの相対量が少なくなり、難燃効果が減少して酸素指数が増加したと考えられる。

#### 【0041】

これらの複合体の降伏強度と伸び率の関係を図3に示す。乾式シリカの添加は複合体の降伏強度を増大させ、伸び率を向上させた。特に、伸び率は少量のシリカの添加で大幅に向上し、また、添加量が増加してもあまり低下しなかった。降伏強度はシリカの添加量に比例して増加した。これはポリマー中に微細分散するシリカによる補強効果のためと考えられる。

以上の結果からCH<sub>3</sub>表面処理乾式シリカの添加はLDPE-水酸化マグネシウム複合体の難燃性を向上させるために有効であることがわかった。また、複合体の強度および伸び率も改善されることがわかった。

#### 【0042】

#### 【発明の効果】

本発明の水酸化マグネシウムは、マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により合成されたことにより、粒径が $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の従来よりも小さいものとなり、ベースとなるポリマーに対する分散が良好となり、該水酸化マグネシウムを添加したプラスチック複合体の機械的物性や成形特性を低下させないものとすることができた。

また、本発明の水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有する樹脂組成物は、水酸化マグネシウムの添加量が $40\text{ wt}\%$ 以下であっても難燃性が十分となるため、樹脂成分に対する水酸化マグネシウムの量が多くなり過ぎず、機械的物性や成形特性を低下させることがなく、寧ろ、降伏強度及び伸び率等を向上させることができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 2 における、水酸化マグネシウムと各種シリカを添加した複合体シートの難燃性を示すグラフ。

【図 2】

実施例 2 における、水酸化マグネシウムとシリカを添加した複合体シートのシリカ添加量と難燃性の関係を示すグラフ。

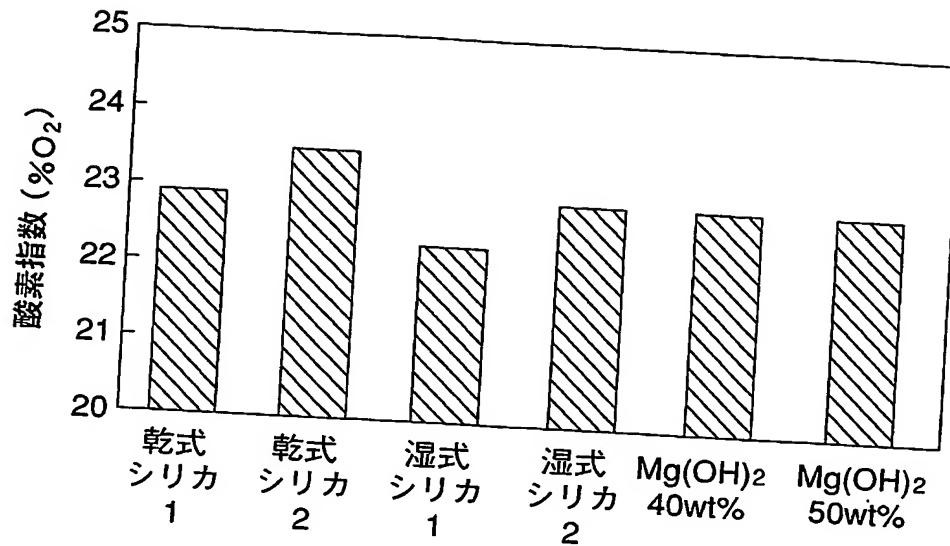
【図 3】

実施例 2 における、水酸化マグネシウムとシリカを添加した複合体シートのシリカ添加量と伸び率および降伏強度の関係を示すグラフ。

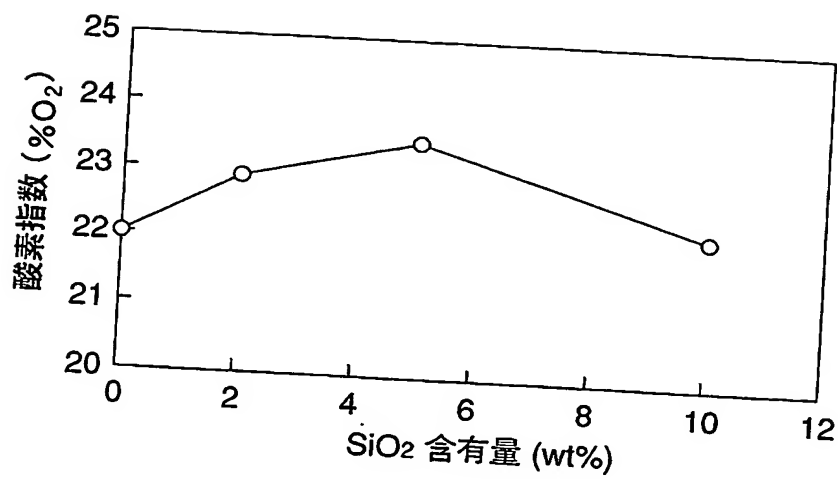
【書類名】

図面

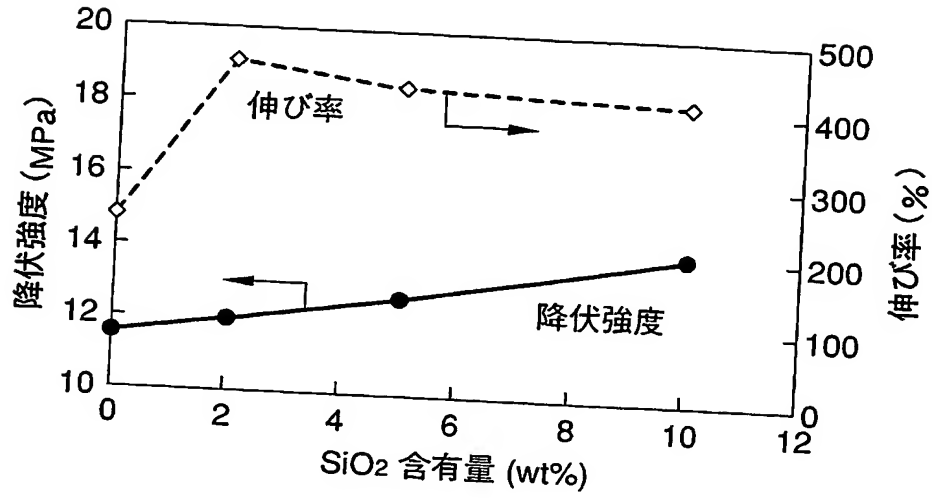
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 難燃性に優れ、かつ耐磨耗性、その他の強度や弾性率等も良好な樹脂組成物、電線とすることができる水酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム・シリカ複合化粒子、それらの製造方法、それらの表面処理方法、およびそれらを用いた樹脂組成物、電線を提供する。

【解決手段】 マグネシウム塩と金属水酸化物との反応により、またはマグネシウム塩と金属水酸化物とをシリカ粒子の存在下で反応等により得られ、樹脂とともに含有させて樹脂組成物とすることができる。水酸化マグネシウム粒子とシリカ粒子と樹脂とを含有することを特徴とする樹脂組成物は、そのシリカ粒子がメチル基で表面処理された乾式シリカであることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2003-012671

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000006895]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

1990年 9月 6日  
新規登録  
東京都港区三田1丁目4番28号  
矢崎総業株式会社